

BEST AVAILABLE COPY

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 293 454

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 74 39690

(54)

Procédé de préparation de polyuréthannes et polymères ainsi obtenus.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.²).

C 08 G 71/04//C 08 C 19/00;

C 08 F 8/00, 20/00, 36/04.

(22)

Date de dépôt

4 décembre 1974, à 15 h 53 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande

B.O.P.I. — «Listes» n. 27 du 2-7-1976.

(71)

Déposant : **PETROV Gennady Nikolaevich, RAPPOPORT Leonid Yakovlevich, TROSTYANSKAYA Irina Ivanovna, TSITOKHTSEV Valery Alexandrovich, GARMONOV Izmail Vladimirovich, ESTRIN Arkady Samuilovich, BOLKHOVETS Basia Moiseevna, KULIKOVA Zinaida Ivanovna, KOVALEV Nikolai Fedorovich, SMIRNOV Vladislav Petrovich, SHITIKHINA Julia Georgievna, SHAPIRO Aron Leibovich, YAKUSHKIN Mikhail Ivanovich, KONSTANDI Boris Valentinovich et FURSENKO Antonina Vasilievna, résidant en U.R.S.S.**

(72)

Invention de :

(73)

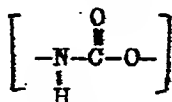
Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : **Cabinet Z. Weinstein.**

La présente invention concerne un procédé de préparation de polyuréthannes qui peuvent trouver de larges applications dans tous les domaines de l'industrie du caoutchouc, de la chaussure, des pneumatiques, ainsi qu'en tant que colles, adhésifs, revêtements, ou analogues.

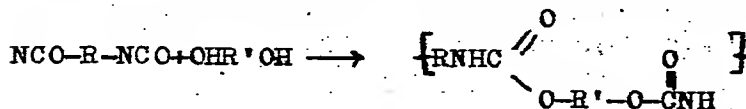
Les polyuréthannes sont des composés polymères, contenant, abstraction faite d'autres groupements chimiques, le motif uréthane répétitif suivant.



Les chaînes de polyuréthane, à la différence de la plupart des chaînes moléculaires, contiennent un grand nombre de groupements précités hautement polaires qui peuvent s'orienter librement l'un par rapport à l'autre en formant des liaisons chimiques secondaires solides qui confèrent aux polyuréthannes un niveau déterminé de propriétés, en particulier, un module et une dureté élevés, une résistance mécanique et une tenue à l'abrasion poussées, de bonnes propriétés de résistance à la déchirure et une bonne stabilité aux huiles et aux solvants.

Grâce à ces propriétés, les polyuréthannes sont utilisés dans la fabrication de pneus utilisés pour les transports à l'intérieur des usines, dans la production de divers arbres et galets, de coussinets, de leviers de commande, dans la fabrication des dessous de chaussures, du cuir artificiel, dans la production d'étampes pour l'industrie des métaux, comme matériau d'étanchéité pour la radioélectronique, etc.

Dans l'industrie, on obtient des polyuréthannes par la réaction de polyaddition des diisocyanates sur des diols

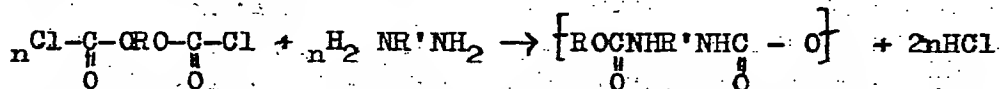


Les diols sont généralement des polyesters macromoléculaires (adipate de polyéthylène) ou des polyéthers macromoléculaires (polytétraméthylène-glycol, polypropylène-glycol). En tant que diisocyanates, on utilise le toluylène-diisocyanate, le naphtylènediisocyanate, le diphénylméthane-

diisocyanate, l'hexaméthylènediisocyanate.

Tous les diisocyanates sont extrêmement toxiques et leur mise en oeuvre exige un matériel technique spécial. Ils sont très chers étant donné qu'ils sont obtenus par phosgénisation des diamines. En outre, ces produits ont une tendance très poussée à donner des réactions parasites, y compris avec l'humidité de l'air et les amines.

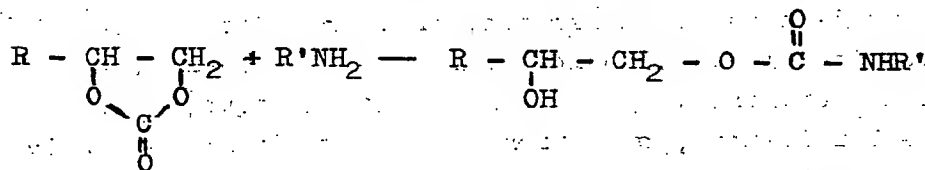
Divers autres procédés ont été décrits dans l'art antérieur afin de pallier les inconvénients du procédé mentionné ci-dessus. En particulier, pour obtenir des polyuréthannes, la réaction du bischloroformate avec les diamines a été utilisée :



Ce procédé permet d'obtenir des polyuréthannes ayant des propriétés analogues tout en évitant l'utilisation des diisocyanates. Il présente cependant les inconvénients suivants:

- 1) les bischloroformates de départ sont également obtenus en faisant appel au phosgène,
- 2) le produit secondaire de la synthèse est l'acide chlorhydrique qui provoque une forte corrosion de l'appareillage.

Une autre réaction efficace dans laquelle le groupement uréthane peut être introduit dans un polymère est la réaction entre les cyclocarbonates et les amines.

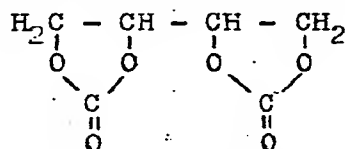


On connaît un certain nombre de brevets proposant la préparation des polyuréthannes par ce procédé. Cependant, ils concernent, en général, l'obtention de résines uréthannes thermoplastiques.

Les polyhydroxy-uréthannes solubles dans l'eau, contenant des motifs $\left(\underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \underset{\text{NHC}-\text{OR}}{\text{CH}} \right)_n$, où $n = 1000$ à 100000 ,

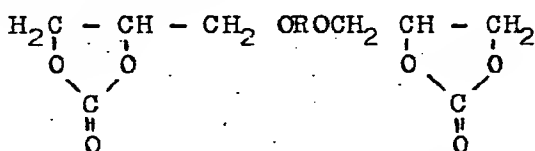
sont obtenus en faisant agir le polyvinylène-carbonate et ses copolymères sur les amines contenant au moins un atome d'hydrogène sur l'azote.

On connaît par ailleurs, un procédé d'obtention de résines polyuréthannes par réaction des biscyclocarbonates correspondant à la formule suivante



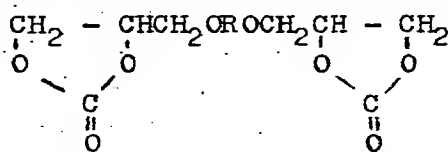
avec des amines aliphatiques polyfonctionnelles ayant au moins deux groupements aminés.

On connaît encore un procédé d'obtention de résines polyuréthannes en faisant agir les cyclocarbonates correspondant à la formule suivante :

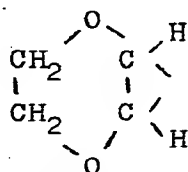


dans laquelle R est un radical organique bivalent, sur les diamines aliphatiques primaires.

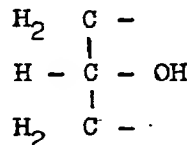
On connaît également un procédé de préparation de résines polyuréthannes dans lequel on fait agir les cyclocarbonates correspondant à la formule suivante :



dans laquelle R est un radical bivalent correspondant à l'une des formules



et



sur les polyamines aliphatiques.

Les polyuréthannes, obtenus par les procédés mentionnés ci-dessus, sont des matériaux solides, fragiles résiniques, rigides, ayant de mauvaises propriétés à basse température ainsi que des propriétés dynamiques et élastiques insuffisantes.

5 Le but de la présente invention est de remédier aux inconvénients indiqués.

Conformément à ce but, on s'est proposé de modifier la technologie du procédé de préparation des polyuréthannes afin de leur conférer de nouvelles propriétés, à savoir : une
10 élasticité élevée, une résistance à froid améliorée, de bonnes propriétés dynamiques.

La présente invention consiste en un procédé de préparation de polyuréthannes par réaction de composés contenant des groupements cyclocarbonates avec les amines, qui, selon
15 l'invention, consiste en ce que, en tant que composé de départ contenant des groupements cyclocarbonates, on utilise un polymère hydrocarboné ayant au moins une double liaison, tandis qu'en tant qu'amines on utilise des amines primaires et secondaires.

Dans ce polymère hydrocarboné, la disposition des
20 groupements cyclocarbonates peut être différente ; par exemple, ils peuvent se localiser sur une double liaison quelconque ou se trouver aux extrémités de la chaîne hydrocarbonée. Les polymères hydrocarbonés contenant des groupements cyclocarbonates, peuvent être : les homo-et copolymères isopréniques, les
25 homo- et copolymères butadiéniques à structure régulière et irrégulière, les homo- et copolymères butadiène-styrène et butadiène-méthylstyrol à structure régulière et irrégulière, les homo- et copolymères acrylates, etc, tandis que les groupements cyclocarbonates peuvent y être répartis soit d'une
30 façon statistique, soit en blocs.

En tant qu'amines, il est recommandé d'utiliser les amines primaires et secondaires, contenant un ou deux groupements aminés.

Les amines tri- et polyfonctionnelles peuvent être
35 utilisées mais ceci n'est pas satisfaisant étant donné qu'elles ne sont pas complètement mises en oeuvre. Les amines tertiaires ne peuvent pas être utilisées dans ce processus.

Comme exemples d'amines utilisables, on peut citer l'éthylamine, la propylamine, la butylamine, la benzylamine, l'éthanolamine, l'éthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la xylylènediamine, la pipérazine, etc.

Le mode d'interaction des composés indiqués se fait, selon l'invention, aussi bien en masse, c'est-à-dire par un mélangeage direct, au sein d'un solvant organique, inerte par rapport auxdits composés. Ce solvant peut être le toluène, le benzène, la benzine, la méthyléthylcétone, l'hexane, l'heptane, etc.

Le processus se déroule dans des conditions de température ambiante et de pression normale. Si nécessaire, on peut utiliser une température et une pression plus élevées.

Le rapport entre les composés mis en oeuvre peut varier dans de larges limites, mais il est préférable de choisir celui dans lequel la quantité de groupements cyclocarbonates correspond à la quantité de groupements aminés. Ce rapport est préalablement calculé en fonction du polymère hydrocarboné de départ contenant les groupements cyclocarbonates et en fonction de l'amine.

Les polyuréthannes obtenus selon l'invention présentent à la fois une haute dureté, une élasticité élevée, une bonne tenue à froid et à l'abrasion, une très bonne adhésion sur les métaux, un module élevé, la stabilité aux huiles et à l'essence et des propriétés dynamiques améliorées.

L'introduction des groupements cyclocarbonates dans les polymères hydrocarbonés, avec formation de polymères hydrocarbonés ayant des groupements cyclocarbonates, peut être réalisée de n'importe quelle façon possible. Par exemple, elle peut être réalisée par traitement de polymères époxydés avec un excès de gaz carbonique en présence d'un catalyseur, par copolymérisation d'un monomère contenant une liaison double et un groupement cyclocarbonate avec d'autres monomères contenant une liaison double, lors de la réaction d'un agent, contenant de l'hydrogène mobile et un groupement cyclocarbonate localisés sur la liaison double du polymère lors de la réaction d'addition électrophile, par traitement d'un polymère carboxylique avec un excès de biscyclocarbonate à bas poids moléculaire, etc.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention, seront mieux compris à la lecture de la description détaillée qui, va suivre, des exemples concrets de réalisation du procédé de l'invention.

5

EXEMPLE 1.

100 parties en poids de polyisoprène cis -1,4, contenant 0,26% mol. de groupements cyclocarbonates se trouvant à l'endroit de la double liaison, sont mélangées avec 5 parties en poids de benzylamine à 80°C.

10

Le polyisoprène cis-1,4 obtenu, et ayant des groupements uréthannes, possède, après vulcanisation, les propriétés résumées ci-dessous et comparées à celles des vulcanisats de polymère d'isoprène et d'uréthanne.

15

Propriétés physico-mécaniques des vulcanisats	Polyisoprène cis-1,4	Polyisoprène cis-1,4 à groupements d'uréthanne	Polymère d'uréthanne
Tension à un allongement de 300%, kgf/cm ²	80 à 90	182	240
Résistance à la rupture à 200°C, kgf/cm ²	320 à 360	320	350 à 400
Allongement relatif, %	580 à 650	450	450 à 500
Elasticité au choc à 20°C	42 à 44	50	15
à 100°C, %	55 à 56	58	50
Dureté Shore, kgf/cm ²	56 à 59	65	86
Thermogénie Goodrich, °C	58 à 65	50	élevée
Abrasion Shopper, kgf/cm ²	80 à 100	50	20
Adhésion du caoutchouc à l'acier, kgf/cm ²	0,4	8,5	20
Résistance au cisaillement à 20°C	70 à 80	90	110 à 120
Gonflement dans l'essence durant 24 h	150	125	0,7
Coefficient de résistance au froid à (-45°C)	0,57	0,37	néant
Tenue sous une charge de 30%, millier de cycles	1000	900	destruction

35

EXEMPLE 2.

En opérant comme dans l'exemple 1, on prépare un mélange réactionnel à partir de 28,6 g de polybutadiène, obtenu par polymérisation radicalaire, ayant des groupements cyclocarbonates à l'endroit des doubles liaisons (12,2%), et de 2,2 g de xylilène-diamine. Les propriétés du polybutadiène-polyuréthane obtenues après vulcanisation sont rapportées ci-dessous:

5	Tension à un allongement de 100%, kgf/cm ²	5
	Tension à un allongement de 300%, kgf/cm ²	7
10	Résistance à la rupture, kgf/cm ²	14
	Allongement relatif, %	490
	Allongement rémanent, %	10

EXEMPLE 3.

100 parties en poids de copolymère, contenant 2,8% de groupements cyclocarbonates, sont mélangées avec 10 parties en poids d'éthylène diamine. Après vulcanisation, le polymère possède les caractéristiques suivantes qui sont comparées aux caractéristiques du vulcanisat butadiène styrène de départ.

20		Polymère obtenu	Polymère connu
	Tension pour un allongement de 300%, kgf/cm ²	52	38
25	Résistance à la rupture kgf/cm ²	250	270
	Allongement relatif, %	650	830
	Allongement rémanent, %	12	18
	Dureté Shore, kg/cm ²	64	58
30	Abrasion Shopper, kg/cm ²	210	275
	Adhésion du caoutchouc à l'acier kgf/cm ²	8	4
	Gonflement dans l'essence durant 24 h, %	150	néant
35	Tenue sous une charge de 30%, millier de cycles	900	700
	Coefficient de résistance au froid à (-45)°C	0,35	0,5

EXEMPLE 4

On mélange 100 parties en poids de polyisoprène cis-1,4, contenant 0,26% mol. de groupements cyclocarbonates localisés à l'endroit des doubles liaisons, et 1,5 parties en poids de xylilènediamine. Le polyisoprènepolyuréthane obtenu après vulcanisation possède les caractéristiques suivantes :

Résistance à la rupture, kgf/cm ²	55
Allongement relatif, %	155
Allongement rémanent, %	0

EXEMPLE 5

On prépare un mélange réactionnel à partir de 100 parties en poids de polydivinylisoprène, ayant des groupements cyclocarbonates en bout de chaîne (10,3%) et de 21 parties en poids de xylilènediamine. Le polydivinylisoprènepolyuréthane obtenu après vulcanisation possède les propriétés suivantes :

Tension pour un allongement de 100%, kgf/cm ²	10
Résistance à la rupture kgf/cm ²	30
Allongement relatif, %	180
Allongement rémanent, %	14
Tenue sous une charge de 17,5% millier de cycles	500

EXEMPLE 6.

On brasse 100 parties en poids de polymère butadiène-nitrile ayant 3% mol. de groupements cyclocarbonates localisés à l'endroit des doubles liaisons, et 5 parties en poids de butylamine à 70°C.

Le polyuréthane I obtenu après vulcanisation possède les propriétés suivantes qui sont comparées avec les propriétés du vulcanisat de butadiènenitrile II de départ.

I	II
Vulcanisat de butadiène-nitrile ayant des groupements d'uréthane	Vulcanisat de butadiènenitrile
Tension pour un allongement de 300%, kgf/cm ²	140 110 à 120
Résistance à la rupture, kgf/cm ²	300 280 à 300

	Allongement relatif, %	500	550 à 700
	Allongement rémanent, %	15	15 à 28
	Adhésion du caoutchouc à l'acier, kgf/cm ²	15	6 à 8
5	Dureté Shore, kgf/cm ²	75	69 à 72
	Abrasion Shopper, kg/cm ²	140	170 à 200
	Coefficient de résistance au froid à (-25)°C	0,12	0,15 à 0,20
10	Tenue sous une charge de 30%, millier de cycles	360	100

Comme le montrent les exemples précédents, les polyuréthannes préparés selon l'invention ont une haute dureté, une élasticité élevée, une bonne tenue au froid et à l'abrasion, une très bonne adhésion sur les métaux, un module élevé, une bonne stabilité aux huiles et à l'essence ainsi que des propriétés dynamiques améliorées.

Cet ensemble de propriétés des polymères indiqués s'explique par leur structure résultant de la combinaison de la chaîne hydrocarbonée du polymère à doubles liaisons et des groupements d'uréthane fortement polaires.

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits et représentés qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemple. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons, si celles-ci sont exécutées suivant son esprit et mises en oeuvre dans le cadre des revendications qui suivent.

REVENDEICATIONS

1°) Procédé de préparation de polyuréthannes par réaction de composés contenant des groupements cyclocarbonates avec les amines, caractérisé en ce que, en tant que composés contenant des groupements cyclocarbonates, on utilise un polymère hydrocarboné ayant au moins une double liaison, tandis qu'en tant qu'amines, on utilise des amines primaires et secondaires.

2°) Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise un polymère hydrocarboné dans lequel les groupements cyclocarbonates sont localisés à l'endroit des doubles liaisons.

3°) Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise un polymère hydrocarboné dans lequel les groupements cyclocarbonates sont situés en bouts de chaîne.

4°) Procédé suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on utilise des amines primaires ou secondaires contenant un seul groupement aminé.

5°) Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on utilise des amines primaires ou secondaires contenant deux groupements aminés.

6°) Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réaction entre les composés précités est réalisée au sein d'un solvant organique inerte par rapport auxdits composés.

7°) A titre de produits industriels nouveaux, polyuréthannes caractérisés en ce qu'ils sont obtenus par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

THIS PAGE BLANK (USP 7C)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)